



Behördeneigentum

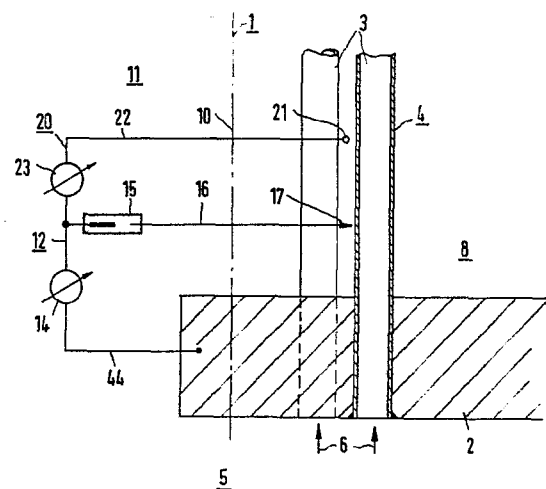
DE 3504925 A 1

71 Anmelder:
Kraftwerk Union AG, 4330 Mülheim, DE

72 Erfinder:
Beyer, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 8520 Erlangen, DE;
Wieling, Norbert, Dipl.-Ing. Dr., 8551 Igendorf, DE;
Stellwag, Bernhard, Dipl.-Phys. Dr., 8500 Nürnberg,
DE

54 Verfahren und Einrichtung zum Schutz von Dampferzeugern, insbesondere von Kernreaktoren

Zum Schutz von Dampferzeugern mit einem einen Wärmeträger führenden Rohrbündel und einem das Rohrbündel einschließenden Gehäuse gegen Korrosion durch chemische Konditionierung des Speisewassers wird im Betrieb des Dampferzeugers das Redox-Potential des Speisewassers und das Korrosionspotential mindestens eines Rohres des Rohrbündels fortlaufend ermittelt. Bei auf Korrosionsgefahr hindeutenden Potentialen kann durch geeignete Maßnahmen die Qualität des Sekundärwassers verbessert werden. Die Erfindung kommt insbesondere für Kernreaktoren in Frage.



DE 3504925 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schutz von Dampferzeugern, insbesondere von Kernreaktoren, mit einem einen Wärmeträger führenden Rohrbündel und einem das Rohrbündel einschließenden Gehäuse, das das Speisewasser aufnimmt, gegen Korrosion durch chemische Konditionierung des Speisewassers, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß im Betrieb des Dampferzeugers
- 5
- 10 1. das Redox-Potential des Speisewassers und
2. das Korrosionspotential mindestens eines Rohres des Rohrbündels
- fortlaufend ermittelt wird und daß bei auf Korrosionsgefahr hindeutenden Werten die Potentiale durch eine entsprechend geänderte Konditionierung des Speisewassers zu
- 15 negativen Werten hin verschoben werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Konditionierung durch
- 20 fernbetätigte Zugabe flüssigkeitsgelöster Konditionierungsstoffe erfolgt und daß die Zugabemenge vorzugsweise durch eine Zeitsteuerung mit Hilfe eines Regelkreises vorgegeben wird.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Redox-Potential gegenüber einer externen Referenzelektrode mit einer in Bezug auf das Speisewasser inerten Elektrode im unteren Bereich des Rohrbündels, insbesondere im Bereich eines
- 30 das Rohrbündel unten abschließenden Rohrbodens, gemessen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, g e k e n n z e i c h n e t , daß zur Messung des Korrosionspotentials an einem Rohr eine Referenzelektrode außerhalb des
- 35

Dampferzeugers angeordnet und mit dem Rohr durch einen Elektrolytschlüssel elektrolytisch kontaktiert wird, und daß die Spannung der Referenzelektrode gegenüber einem mit dem Rohr galvanisch verbundenen Rohrboden oder Gehäuse gemessen wird.

5
10 5. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolytschlüssel (16) als mechanisch stabiles Röhrrchen mit einem Metallmantel (48), einer isolierenden inneren Metalloxidschicht (49), einem inneren Kunststoffschlauch (51) aus thermoplastischem Material und einer Faserseele (50) ausgeführt ist.

15 6. Einrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallmantel (48) aus Zirkon, Titan, Tantal, Hafnium oder korrosionsbeständigen CrNi-Stählen besteht.

20 7. Einrichtung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserseele (50) aus Asbest besteht und in einen Schlauch (51) aus Polytetrafluoräthylen eingeschlossen ist.

25 8. Einrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Referenzelektrode (15) eine Elektrode II. Art, vorzugsweise eine Silber/Silberchlorid-Elektrode (26) ist und in einem Metallgehäuse eingeschlossen ist.

30

9. Einrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallgehäuse (25) einen den Elektrolytschlüssel (16) umfassenden Gewindestutzen (27) aufweist, mit dem die Elektrode am Dampferzeuger (1) befestigt werden kann.

35

Kraftwerk Union
Aktiengesellschaft

Unser Zeichen
VPA **85 P 6 0 1 7 DE**

5 Verfahren und Einrichtung zum Schutz von
Dampferzeugern, insbesondere von Kernreaktoren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schutz von
Dampferzeugern mit einem einen Wärmeträger führenden
10 Rohrbündel einschließenden Gehäuse, das das Speisewas-
ser aufnimmt, gegen Korrosion durch chemische Konditio-
nierung des Speisewassers. Sie richtet sich ferner auf
eine zur Durchführung des Verfahrens besonders geeigne-
te Einrichtung und hat insbesondere für Kernreaktoren
15 Bedeutung.

Aus dem Aufsatz "Elektroden für elektrochemische Messun-
gen in Druckwassersystemen" in der Zeitschrift "Kernener-
gie" Band 27, Heft 4, insbesondere Seite 156 ist es be-
20 kannt, daß Eisenwerkstoffe, wie sie zum Bau von Dampfer-
zeugern verwendet werden, in hochreinem, sauerstofffreiem
Wasser gewöhnlich keine Korrosion erleiden. Dies ändert
sich jedoch mit steigender Temperatur. Deshalb gibt es
bei der Erzeugung von Dampf verschiedene chemische Kon-
25 ditionierungsmaßnahmen für das Speisewasser, um Korrosion
zu vermeiden oder mindestens zu verringern.

In dem vorgenannten Aufsatz der Zeitschrift "Kernenergie"
wird mit einer besonderen Elektrodenanordnung das Redox-
30 Potential und seine zeitliche Veränderung im Primärkreis
eines Druckwassersystems ermittelt; ferner soll damit
das mit der Korrosionsanfälligkeit korrelierende Ruhepo-
tential exponierter Werkstoffproben bestimmt werden. Die-
se und weitere Messungen sollen für die Aufklärung von
35 Korrosionsvorgängen und die Ausarbeitung von Korrosions-

schutzmaßnahmen von Bedeutung sein. Deshalb sind noch weitere Rechnungen, Untersuchungen usw. notwendig, bevor der Korrosionsschutz an einem Druckwassersystem tatsächlich verbessert ist.

5

Die Erfindung geht dagegen von der Aufgabe aus, für Dampferzeuger der obengenannten Art den Schutz gegen Korrosion auf der Sekundärseite unmittelbar zu verbessern. Im Gegensatz zum Bekannten sollen also auf weitere
10 wissenschaftliche Untersuchungen oder Laborarbeiten verzichtet werden.

Gemäß der Erfindung ist vorgesehen, daß im Betrieb des Dampferzeugers

- 15 1. das Redox-Potential des Speisewassers und
2. das Korrosionspotential mindestens eines Rohres des Rohrbündels

fortlaufend ermittelt wird und daß bei auf Korrosionsgefahr hindeutenden Werten die Potentiale durch eine entsprechend geänderte Konditionierung des Speisewassers zu
20 negativen Werten hin verschoben werden.

Die Erfindung ergibt somit eine betriebsbegleitende elektrochemische Messung, mit der eine Korrosionsgefährdung
25 der Berohrung des Dampferzeugers zum frühest möglichen Zeitpunkt erfaßt und beseitigt werden kann. Das erfindungsgemäß ermittelte Korrosionspotential der Dampferzeugerrohre gibt dabei Auskunft, wie die Berohrung auf Änderung in der Wasserchemie, die durch das Redox-Potential
30 angezeigt werden, reagiert. Damit können Gegenmaßnahmen eingeleitet werden, bevor Schädigungen möglich sind.

Die Konditionierung, insbesondere die Änderung der Konditionierung aufgrund der Potentialmessungen, erfolgt
35 vorteilhaft durch fernbetätigte Zugabe flüssigkeitsge-

löster Konditionierungsstoffe, weil damit sowohl die Dosierung als auch die notwendige Verteilung im Speisewasser besonders günstig zu erreichen ist. Damit kann die Zugabemenge insbesondere durch eine Zeitsteuerung für einen gleichmäßigen Flüssigkeitsstrom mit Hilfe eines Regelkreises vorgegeben werden. Es ist aber auch möglich, die Dosierung mit Hilfe von kleinen Einzelmengen vorzunehmen, die getaktet und zählbar dem Speisewasser zugesetzt werden.

10

Die Erfindung kann mit besonders gutem Erfolg so ausgeführt werden, daß das Redox-Potential gegenüber einer externen Referenzelektrode mit einer in Bezug auf das Speisewasser inerten Elektrode im unteren Bereich des Rohrbündels, insbesondere im Bereich eines das Rohrbündel unten abschließenden Rohrbodens, gemessen wird. In diesem Bereich kann sich Schlamm ablagern, in dem die Korrosion fördernde Ionen (z. B. Chloride, Sulfate) sich langfristig anreichern. Sie führen zu einer starken Verschiebung der spezifizierten Dampferzeuger-Wasserqualität in Richtung konzentrierter, aggressiver Lösungen. Dies wird mit der Erfindung erfaßt und kann abgestellt werden.

Das Korrosionspotential an einem Rohr wird dagegen so ermittelt, daß eine Referenzelektrode außerhalb des Dampferzeugers angeordnet und mit dem Rohr durch einen Elektrolytschlüssel elektrolytisch kontaktiert wird. Die Spannung der Referenzelektrode wird gegenüber dem mit dem Rohr galvanisch verbundenen Rohrboden oder Gehäuse gemessen.

Die für die Erfindung kennzeichnende fortlaufende Ermittlung der Potentialwerte beim Betrieb des Dampferzeugers erfordert betriebstüchtige und störungsfreie Einrichtungen, die hohen Drücken und Temperaturen gewachsen sein

müssen. Eine solche Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens kann so ausgebildet sein, daß der Elektrolytschlüssel als mechanisch stabiles Röhrchen mit einem Metallmantel, einer isolierenden inneren Metalloxidschicht,
5 einem inneren Kunststoffschlauch aus thermoplastischem Material und einer Faserseele ausgeführt ist.

Dabei kann der Metallmantel aus Zirkon, Titan, Tantal, Hafnium oder korrosionsbeständigen CrNi-Stählen bestehen.
10 Die Faserseele besteht vorteilhaft aus Asbest, sie ist insbesondere in einen Schlauch aus Polytetrafluoräthylen eingeschlossen.

Die Referenzelektrode kann eine Silber/Silberchlorid-Elektrode sein und in einem Metallgehäuse eingeschlossen sein.
15 Dieses Gehäuse kann mit einem den Elektrolytschlüssel umfassenden Gewindestutzen versehen sein, mit dem die Ref.-Elektrode am Dampferzeuger befestigt werden kann.

20 Zur näheren Erläuterung der Erfindung wird anhand der Zeichnung ein Ausführungsbeispiel beschrieben. Es zeigt:

- Fig. 1 ein Prinzipschaltbild eines mit der Erfindung geschützten Dampferzeugers,
25 Fig. 2 eine Einrichtung zur Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei die linke Seite der Figur die äußere Kontur und die rechte Seite einen Längsschnitt darstellt und
Fig. 3 in einem Ausschnitt in stark vergrößertem Maßstab
30 der Aufbau des Elektrolytschlüssels.

Der in Fig. 1 nur zum Teil dargestellte Dampferzeuger 1 eines Druckwasser-Leistungsreaktors umfaßt einen Rohrbo-
den 2. Dies ist eine Stahlplatte, in die die Enden von
35 Rohren 3 eines Rohrbündels 4 eingelassen sind. Die Roh-

re 3 bestehen z. B. aus Incoloy 800 und werden mit dem Primärwasser des Druckwasserreaktors beheizt, das aus der Primärkammer 5 unter dem Rohrboden 2 in Richtung der Pfeile 6 in die Rohre 3 eintritt. Der Sekundärraum 8 oberhalb des Rohrbodens 2 enthält Speisewasser, das durch die Wärme der Rohre 3 verdampft werden soll. Der Verdampfungsdruck liegt bei etwa 70 bar, die Dampftemperatur bei etwa 290°C. Das Primärwasser ist entsprechend heißer, seine Temperatur liegt bei mehr als 300°C, der Druck im Primärraum 5 liegt bei 160 bar oder mehr. Dies ergibt große Beanspruchungen für das Rohrbündel 4, den Rohrboden 2 und das Gehäuse des Dampferzeugers 1, das durch die strichpunktiierte Gerade 10 als Trennung zwischen dem Innenraum des Dampferzeugers 1 und der Außenseite 11 angedeutet ist.

Mit dem Rohrboden 2 ist ein Meßkreis 12 zur Elektrodenpotentialmessung verbunden. Er umfaßt ein Millivoltmeter 14, eine Referenzelektrode 15 und einen Elektrolytschlüssel 16, der durch die Wand 10 des Dampferzeugers 1 bis in die Nähe eines Dampferzeugerrohres 3 führt, und zwar in den unteren Bereich in der Nähe des Rohrbodens, denn der Abstand der Spitze 17 des Elektrolytschlüssels 16 vom Rohrboden beträgt nur etwa das 2- bis 5-fache des Rohrdurchmessers.

Ein weiterer Meßkreis 20 erfaßt das Redox-Potential. Er umfaßt eine weitere, vorzugsweise aus Platin bestehende Elektrode 21, die in der Nähe der Spitze 17 des Elektrolytschlüssels 16 angeordnet ist. Die Elektrode 21 ist mit einer isolierten elektrischen Leitung 22 über ein Millivoltmeter 23 mit der Bezugselektrode 15 verbunden.

Die Fig. 2 zeigt den Aufbau der Referenzelektrode 15. Man erkennt, daß ein holzylindrisches Metallgehäuse 25

eine zentrale Elektrodenanordnung 26 mit einer geeigneten Elektrode II. Art., z. B. mit den Komponenten Silber/Silberchlorid einschließt. Das Metallgehäuse 25 hat an seinem in Fig. 2 unteren Ende einen Gewindestutzen 27.
5 Mit diesem ist das Metallgehäuse 25 in die Wand 10 des Dampferzeugers 1 eingeschraubt. An dem dem Gewindestutzen 27 gegenüberliegenden Ende des Metallgehäuses 25 ist ein mit einem Sechskant 28 versehener Deckel 29 aufgeschraubt, der eine Dichtung 30 so anpreßt, daß der Innenraum 31 mit
10 der Referenzelektrode 15 entsprechend den Auslegungswerten des Dampferzeugers 1 druck- und temperaturfest abgedichtet ist.

Der Deckel 29 setzt sich mit einer zylindrischen Verlängerung 32 nach oben fort, die in eine Erweiterung 33 übergeht. Die Erweiterung 33 umschließt einen doppelkonnischen Innenraum 34, in den ein doppelkegeliger Dichtungskörper 35 aus Teflon eingelegt ist. Der Dichtungskörper 35 wird mit einer Hohlkegelkappe 36 von einem
20 Anpreßrohr 37 unter Druck gesetzt, das seinerseits eine Gewindebohrung 38 zur Aufnahme einer Anpreßschraube 39 bildet. Die Anpreßschraube 39 drückt beim Einschrauben in die Schraube 37 über einen Metallring 41 auf einen Teflonring 42. Dadurch entsteht eine doppelte Abdichtung
25 für einen Silberdraht 44, der mit einem Teflonschlauch 45 umgeben und damit isoliert ist. Der Silberdraht 44 ist über das Millivoltmeter 14 galvanisch mit dem Rohrboden 1 verbunden. Ferner ist der Draht 44 an das Millivoltmeter 23 angeschlossen.

30
Aus dem Gewindestutzen 27 am anderen Ende des Metallgehäuses 25 ist der Elektrolytschlüssel 16 herausgeführt. Er besitzt, wie die Fig. 3 zeigt, einen Metallmantel 48, vorzugsweise aus Zirkon, Titan, Tantal, Hafnium oder
35 korrosionsbeständigem Chrom-Nickel-Stahl. Der Metallman-

tel 48 kann in das Metallgehäuse 25 der Referenzelektrode dicht eingesetzt, z. B. eingelötet, sein. Er kann ferner auf der Außen- und der Innenseite mit einer elektrisch isolierenden Deckschicht 49 versehen sein, die
5 nur auf der Innenseite dargestellt ist. Im Inneren des Metallmantels 48 läuft als Seele ein Faden 50 aus Asbestfasern, der mit einem Teflonschlauch 51 umgeben ist. Der Asbestfaden 50 steht mit dem Speisewasser des Dampferzeugers so in Verbindung, daß er den elektrolytischen
10 Kontakt des Speisewassers mit der in Fig. 1 angedeuteten Referenzelektrode 15 herstellt.

Mit der in den Figuren 1 bis 3 dargestellten Einrichtung wird das Korrosionspotential der Berohrung 4 und das Redox-Potential des Dampferzeuger-Speisewassers gemessen.
15 Ausgehend von diesen Potentialen kann bei Bedarf die Konditionierung des Speisewassers geändert werden, insbesondere durch Zugaben von Hydrazin. Die dabei zur Steuerung vorgesehene Bandbreite beträgt z. B. 100 Millivolt.

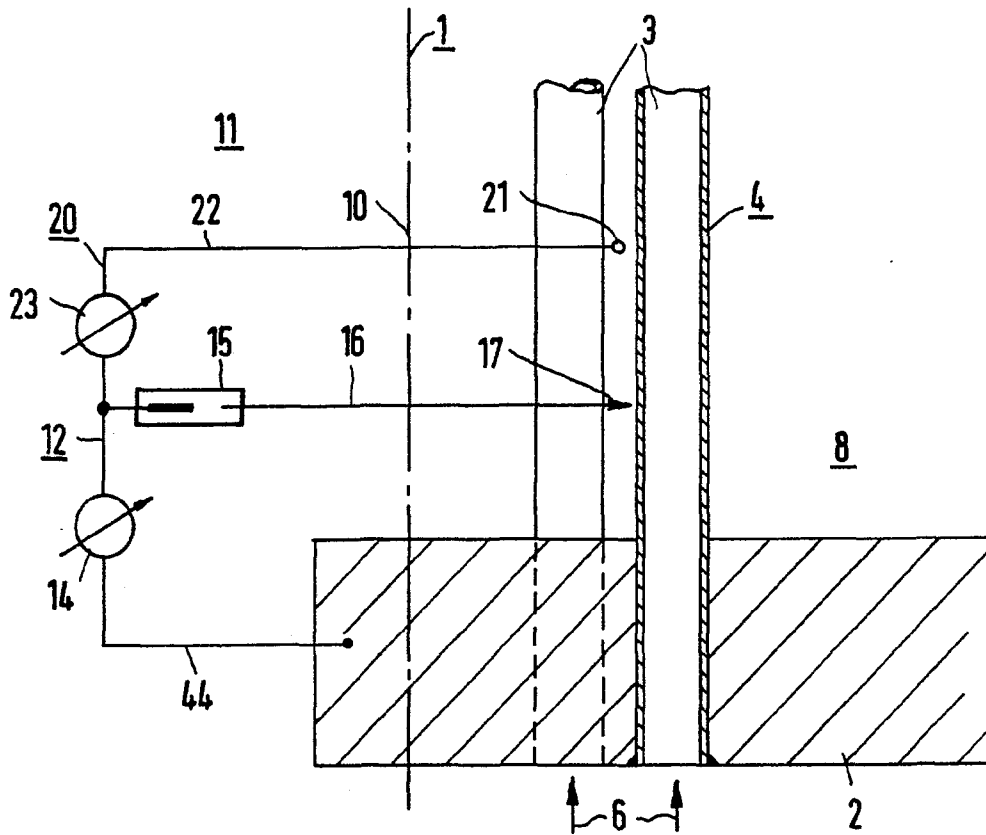
20

9 Patentansprüche

3 Figuren

-11-
x/2

Nummer: 35 04 925
Int. Cl.4: G 05 D 21/00
Anmeldetag: 13. Februar 1985
Offenlegungstag: 14. August 1986



5 FIG 1

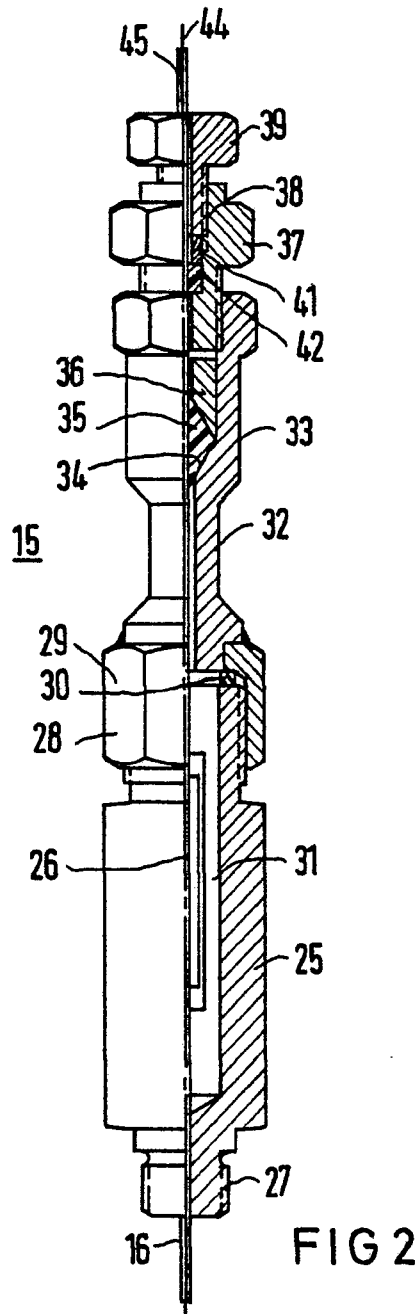


FIG 2

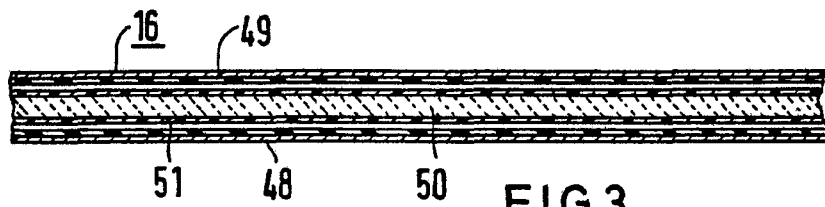


FIG 3